

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-197628
 (43)Date of publication of application : 16.08.1988

(51)Int.Cl.

B29C 55/02
 // C08J 5/18
 B29K 79:00
 B29L 7:00

(21)Application number : 62-029755

(71)Applicant : KUNUGI TOSHIO

(22)Date of filing : 13.02.1987

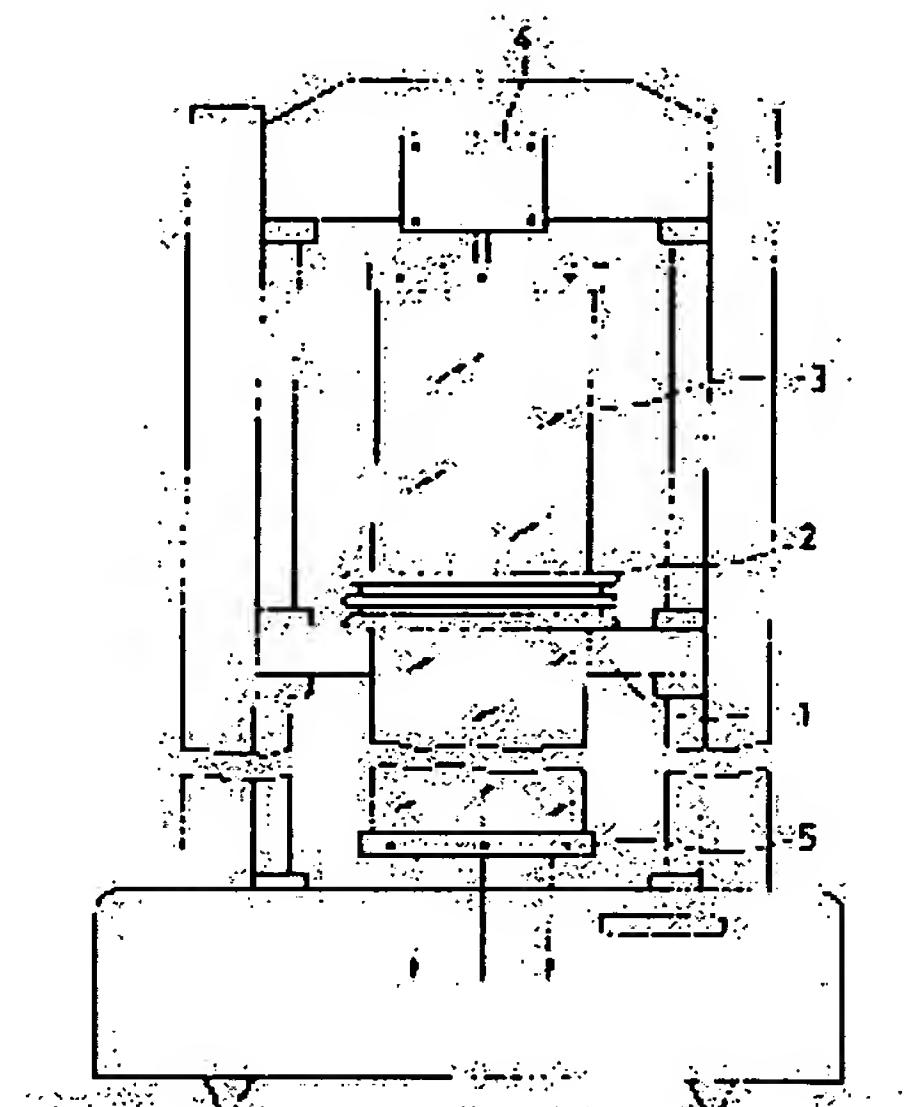
(72)Inventor : KUNUGI TOSHIO

(54) PRODUCTION OF HIGH STRENGTH POLYIMIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the strength of a polyimide film with extremely little energy and a simple equipment, by applying zone stretching to the polyimide film at 250° C or more.

CONSTITUTION: A polyimide film is formed from a raw film having high resistance to repeating bending, that is, rich in flexibility. A suitable polyimide film is prepared from pyromellitic dianhydride and 4,4'-diamino-diphenyl ether. A zone stretching mechanism is constituted by mounting three slit like heating ovens 2 each having, for example, a length of 80mm, a thickness of 2mm and a width of 3mm to a movable crosshead 1 and each of the heating ovens 2 is connected to a constant voltage device to be held to 250° C. The upper end of the raw film 3 is fixed through a holder 4 and the lower end thereof is fixed to a chuck 5 to apply tension of 10 kg/mm to the raw film 3 through the chuck 5. The slit like heating ovens 2 are made movable in the longitudinal direction of the raw film 3 while keeping the distance from the raw film 3 constant and the moving speed thereof can be arbitrarily altered.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**Japanese Unexamined Patent Publication
No. 197628/1988 (*Tokukaisho 63-197628*)**

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See also the attached English Abstract.

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

A polyimide film used in the present invention (hereinafter referred to as an original film) is preferably a polyimide film having high resistance to repeated bending, that is, a film having high flexibility. This allows for effectively realizing the effect of the present invention. If a polyimide film having low flexibility is used as an original film, zone drawing is not performed sufficiently, or zone drawing is performed unevenly. This sometimes prevents the effect of the present invention.

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-197628

⑫ Int. Cl.

B 29 C 55/02
 // C 08 J 5/18
 B 29 K 79:00
 B 29 L 7:00

識別記号

CFG

厅内整理番号

7446-4F
 8720-4F

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月16日

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高強力ポリイミドフィルムの製造方法

⑮ 特願 昭62-29755

⑯ 出願 昭62(1987)2月13日

特許法第30条第1項適用 昭和62年2月1日 株式会社工業調査会発行の「化学装置」2月号第29巻
 第2号に掲載

⑰ 発明者 功刀 利夫 山梨県韮崎市神山町北宮地890番地

⑱ 出願人 功刀 利夫 山梨県韮崎市神山町北宮地890番地

⑲ 代理人 弁理士 小川 信一 外2名

明細書

1. 発明の名称

高強力ポリイミドフィルムの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリイミドフィルムをゾーン延伸することにより高強力ポリイミドフィルムを製造する方法において、250℃以上の温度でゾーン延伸を行なうこととする高強力ポリイミドフィルムの製造方法。

(2) ゾーン延伸がポリイミドフィルムに対して 10 kg/mm² 以上の張力下で行なわれる特許請求の範囲第1項記載の高強力ポリイミドフィルムの製造方法。

(3) ポリイミドフィルムが実質的にビロメリック酸二無水物および4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから製造される特許請求の範囲第1項記載の高強力ポリイミドフィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高強力ポリイミドフィルムの製造方法に関し、特にポリイミドフィルムをゾーン延伸することにより、高強力ポリイミドフィルムを製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

高強力ポリイミドフィルムを製造する試みとして通常の延伸を行なう方法があるが、この場合、ポリイミドフィルムを構成する成分やポリアミド酸フィルムをポリイミドフィルムに転換する工程に工夫をこらしたものが多い。

例えば特開昭59-157319号公報には芳香族ジアミンと無水ビロメリック酸からなるポリアミド酸の溶液に、アミド酸単位に対し約0.1~0.35当量の化学環化剤を加えて、アミド酸の一部をイミド基に変え、次いで水系凝固浴中に吐出し、延伸後残りのアミド酸を化学環化剤を用いてイミド化させ、乾燥後さらに熱延伸することにより高弾性率の全芳香族ポリイミド成型物を製造する方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところが、上記従来の技術においては熱延伸を行う迄の工程が非常に複雑であり、さらに上記公報の実施例では熱延伸が窒素雰囲気中で550℃という非常に高温で行なわれており、工業的に実施するためには相当な困難が伴うと予想される。

本発明はこのような従来の技術の欠点を解消する目的でなされたものである。

したがって、本発明の目的は現在工業的に生産されているポリイミドフィルムを用い、極めて小さなエネルギーおよび簡単な設備で高強力のポリイミドフィルムを製造する方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の内容はポリイミドフィルムをゾーン延伸することにより高強力ポリイミドフィルムを製造する方法において、250℃以上の温度でゾーン延伸を行うことを特徴とする高強力ポリイミドフィルムの製造方法であり、望ましくはポリイミドフィルムに10kg/mm²以上の張力を付

与してゾーン延伸を行う方法であり、さらに望ましくは実質的にビロメリット酸二無水物および4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから製造されたポリイミドフィルムをゾーン延伸する方法であるが、以下本発明を構成する各要件について説明する。

本発明に使用するポリイミドフィルム（以下原フィルムと呼ぶ）としては原フィルムが繰り返しの屈曲に対する耐性の大きい、即ち柔軟性に富んだポリイミドフィルムを使用することが本発明の効果を有效地に發揮するために好適である。柔軟性に乏しいポリイミドフィルムを原フィルムとして使用した場合にはゾーン延伸が十分に行われなかったり、ゾーン延伸が不均一になったりして本発明の効果を発揮できないことがあるので好ましくない。

本発明に好適なポリイミドフィルムはビロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから製造されたポリイミドフィルムであり、その典型は東レ・デュポン社が販売

しているポリイミドフィルム“カブトン”である。柔軟性を損なわない限り、無機性の物質や有機性の物質を含有することは問題なく、また原フィルムの幅や厚さなどについても特に制限はなく、本発明の方法を幅の広い原フィルムにも容易に適用できる。

本発明においては、原フィルムのゾーン延伸を行うものであり、このゾーン延伸では原フィルムの分子鎖を引き揃えスダレ状に凝集させることによって高配向のポリイミドフィルムを製造する。本発明のゾーン延伸によれば、原フィルムはネッキングを生じつつ極めて容易に、しかもすばやく延伸されるばかりでなく、歪のない状態で均一に延伸される。

本発明のゾーン延伸は、第1図に示した極めて簡単な装置で実施することができる。第1図はゾーン延伸装置の正面図であるが、移動可能なクロスヘッド1には長さ80mm、厚さ2mm、幅3mmのスリット状加熱炉2が3個取りつけられている。これらの加熱炉2は、定電圧器（図示

せず）に接続されていて加熱炉2の温度は一定に保持できるようになっている。一方原フィルム3の上端はホルダー4を通して固定されており、その下端はチャック5を通じて任意の張力を原フィルム3に加えられるようになっている。またスリット状加熱炉2は原フィルム3との距離を一定に保ちながら原フィルム3の長さ方向即ち上下方向に移動可能であり、その移動速度は任意に変更できるようになっている。

第1図に示す装置では、3個のスリット状加熱炉を適用した例を示しているが、3個に限定されるものではなく、また加熱炉の形態においてもスリット状に限定されるものではなく、加熱棒や加熱板による直接接触加熱方式も使用できる。さらに加熱炉の移動速度や原フィルムの寸法によっては加熱炉の寸法（幅、厚さ）を十分に検討し、必要によっては複数個の加熱炉を使用することも可能であるが、ゾーン延伸の効果を有效地に発揮するためには加熱炉間に冷却装置（たとえば空冷装置、水冷装置、冷却ロール）

を設置すれば特に効果的である。

一方、ゾーン延伸される原フィルムも第1図では最も単純な1枚の場合を示しているが、複数のフィルムを並べてゾーン延伸を行うことも可能である。

第1図においては加熱炉を移動させる例を示したが加熱炉を固定し、ホルダー4およびチャック5を一定の速度で移動させることも可能であり、本発明の技術思想に変化をきたさない範囲であれば種々の機械で実施することができる。

次に、本発明のゾーン延伸条件は250℃以上で行なう必要があり、好ましくは250~500℃、さらに好ましくは250~450℃である。250℃未満では延伸が満足に起らず、450℃を越えるとゾーン延伸が不均一になりやすく、温度の変動により延伸のむらによる部分的な白化現象が出易くなるが温度管理をしっかりと行えばゾーン延伸は可能であるが、500℃を越えると形態の保持が困難となる。

また、ゾーン延伸時の張力は10kg/mm²以上で

あり、好ましくは10~30kg/mm²である。10kg/mm²未満では延伸が満足に起らず、30kg/mm²を超えると延伸中にフィルムの切断が起りやすくなり安定したゾーン延伸が困難となる。

【実施例】

以下実施例によって、本発明をさらに具体的に説明する。なお実施例中の各測定結果は次の方法によって得られたものである。

(1) ヤング率、破断強度、破断伸度の測定方法

延伸方向を長手方向として長さ20mm、幅2mmのタンザク状試料を切り出し、23℃、65%RHの雰囲気下でTENSILON UTM-IIタイプ(Toyo-Baldwin社製)により応力-歪み曲線を求めヤング率、破断強度および破断伸度を常法により求めた。

(2) 摩屈折の測定方法

ペレック・コンペンセーターを備えた偏光顕微鏡を用い、23℃、65%RHの雰囲気下で白色光を光源として測定した。補償板として水晶単結晶から切り出したX-Z板を用いた。

(3) 動的弾性率の測定方法

延伸方向を長手方向として長さ20mm、幅2mmのタンザク状試料を切り出し、23℃から530℃付近迄の温度範囲にわたってVIBRON-IIタイプ(Toyo-Baldwin社製)により、駆動周波数110Hz、昇温速度3.6℃/分の条件で測定した。

実施例1

原フィルムとして東レ・デュポン社製造のカブトン100Hタイプ(厚さ26μm)を用いた。

第1図に示す装置を用いて加熱炉2の移動速度60mm/分、加熱炉の温度350℃、原フィルムに加える張力を17kg/mm²の条件でゾーン延伸を実施した。

得られたフィルムは均一に、しかも白化もなく延伸されていた。

実施例2

加熱炉の温度を300℃、原フィルムに加える張力を13kg/mm²とした以外は実施例1と同じ方法でゾーン延伸を実施した。

均一に、白化もなく延伸されたフィルムが得られた。

実施例3

加熱炉の温度を250℃、原フィルムに加える張力を10kg/mm²とした以外は実施例1と同じ方法でゾーン延伸を実施した。

均一に、白化もなく延伸されたフィルムが得られた。

比較例1

加熱炉の温度を200℃とし、原フィルムに加える張力を8kg/mm²とした以外は実施例1と同じ方法でゾーン延伸を実施した。

フィルムの白化はないが、わずかな延伸しかできなかった。

比較例2

加熱炉の温度を120℃とし、原フィルムに加える張力を5kg/mm²とした以外は実施例1と同じ方法でゾーン延伸を実施した。

延伸されなかった。

得られたフィルムの力学的性質および配向の

測定結果を第1表に示す。

(本頁以下余白)

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	原
ヤング率(GPa) *	10.79	9.14	5.57	3.45	2.67	2.64
破断強度(GPa) *	0.83	0.71	0.49	0.26	0.22	0.25
破断伸び(%)	7.1	7.5	9.2	37.2	29.8	44.3
復屈折	0.37	0.34	0.22	0.09	0.08	0.08

* : GPa : ギガパスカル (Pa下、GPaと記す)

第1表は、比較例2（加熱炉の温度 120℃、原フィルムに加える張力 5 kg/mm²）では分子鎖の引き揃えの度合を示す複屈折が原フィルムの複屈折と変わらず、分子鎖の引き揃えがおこなわれないためにヤング率が向上せず、比較例1（加熱炉の温度 200℃、原フィルムに加える張力 8 kg/mm²）では複屈折が原フィルムの1.13倍にしか到達しないため、ヤング率も原フィルムの1.29倍にしか改善されないのでに対して、実施例3（加熱炉の温度250℃、原フィルムに加える張力10 kg/mm²）では複屈折が原フィルムの2.75倍となり分子鎖の引き揃えがなされ、ヤング率が原フィルムの2.11倍と2倍以上に改善され、さらに実施例1（加熱炉の温度 350℃、原フィルムに加える張力17 kg/mm²）では複屈折が原フィルムの4.63倍となりヤング率は10.79GPaと10 GPaを超えて、原フィルムの4.09倍と実に4倍を超えるという極めて大きな高強力化効果があることを示している。

第2図に、得られたフィルムの動的弾性率E'

の温度依存性を示しているが、第2図における記号の意味を補足説明する。曲線A、B、Cで表示されているのが本発明の実施例1、実施例2および実施例3で夫々製造された高強力ポリイミドフィルムのE'値であり、破線D、E、Fで表示された値が比較例1および比較例2の方法により製造されたポリイミドフィルム及び原フィルムのE'値である。第2図から明らかなるごとく、本発明の方法により著しく高強力となったポリイミドフィルムは高温度領域においても高強力を維持し、零周気温度の上昇と共にE'値が小さくなるものの、370℃においても原フィルムの室温におけるE'値を凌ぐE'値を示しており、本発明の方法が極めて優れた高強力ポリイミドフィルムの製造方法であるかが理解される。

【発明の効果】

本発明はポリイミドフィルムを250℃以上の温度でゾーン延伸するものであり、従来のポリイミドフィルムをそのまま用いいうるので極めて

実用的である。

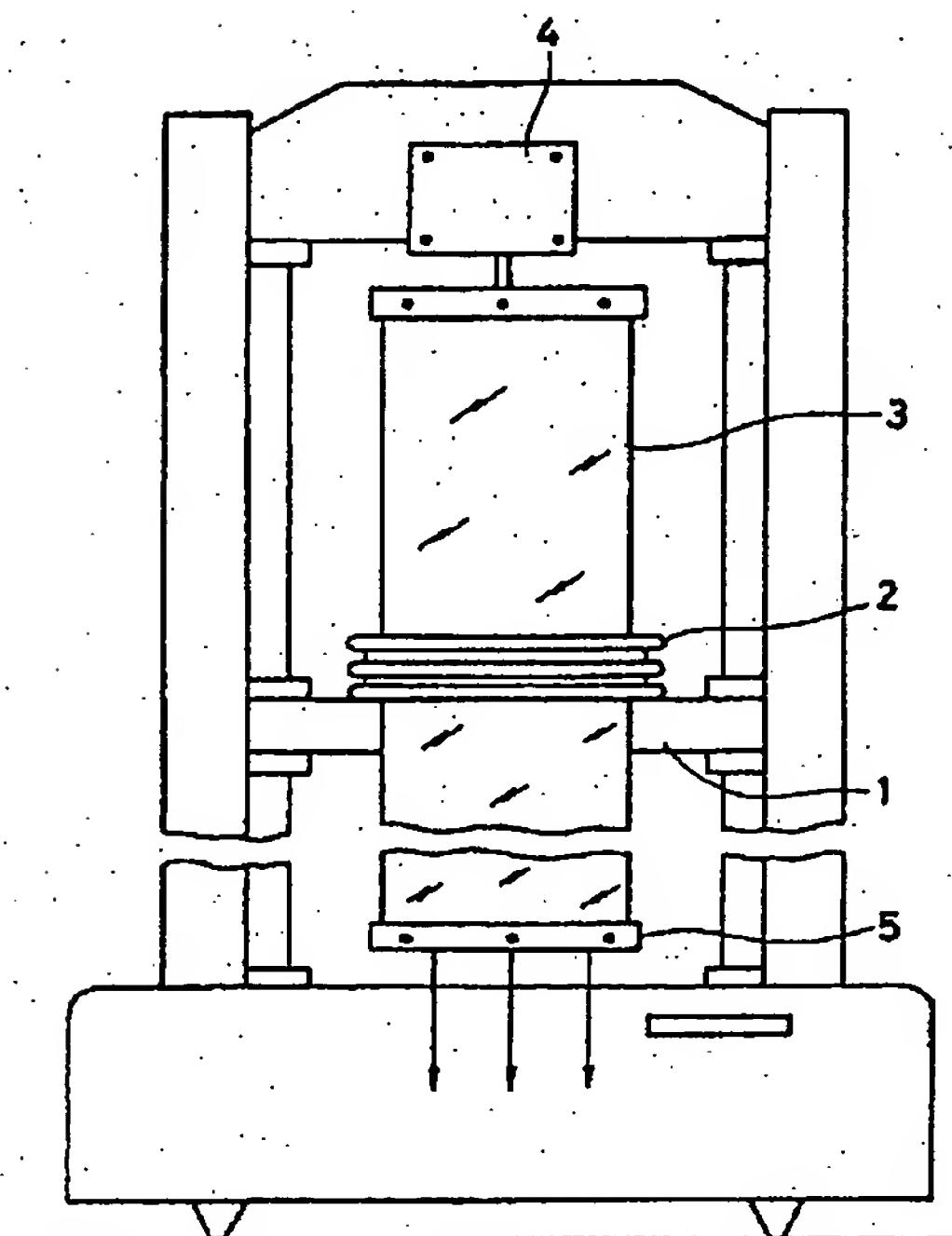
また、本発明の方法により製造された高強力ポリイミドフィルムは機械的特性において非常に顕著な高強力を示し、ヤング率が原フィルムの2.64GPaに対し10GPaを超える。原フィルムの4倍以上にも達するのである。このような高強力化効果は製造された高強力ポリイミドフィルムの複屈折が、原フィルムの0.08に対し、0.37にも達することからゾーン延伸による分子鎖の引き揃えによる効果であることが確認される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に使用できるゾーン延伸装置の正面概略図であり、第2図はポリイミドフィルムの動的弾性率の温度依存性を示すグラフである。

1…クロスヘッド、2…加熱炉、3…ポリイミドフィルム、4…ホルダー、5…チャック。

第1図



第2図

